

TREATMENT OF THIN FILM

Patent Number: JP3158469
Publication date: 1991-07-08
Inventor(s): SANO HITOMI; others: 01
Applicant(s):: CANON INC
Requested Patent: ☐ JP3158469
Application Number: JP19890293928 19891114
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C16/50
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To form a semiconductor thin film having high quality by providing plural porous electrically conductive plates which can impress voltages between an activating space and a treating space and using the active species obtd. by controlling the charged particles formed in the activating space.

CONSTITUTION:A substrate 118 is installed on a holder 119 in the treating space 116 and the inside of the space is evacuated to a reduced pressure. Gaseous H₂ is introduced from an introducing pipe 111 into a bell-jar 102 and the inside of the space 116 is reduced to about 0.02Torr. The substrate 118 is then heated to about 220 deg.C. Microwaves are thereafter introduced via a square waveguide 108 into a cavity resonator 101 and the ratio of reflected electric power/incident electric power is minimized by adjusting the position of a cavity length varying plunger 104 and the opening degree of a diaphragm 110. Gaseous Si₂F₆ is introduced via a supply pipe 120 and a blow ring 112 into the film forming space 116. The hydrogen atoms in the excited state converted to plasma are neutralized by the porous metallic sheets 103a, 103b impressed with the voltages and are brought into collision against the gaseous Si₂F₆, by which a chemical reaction is induced and the deposited film is formed on the substrate 118.

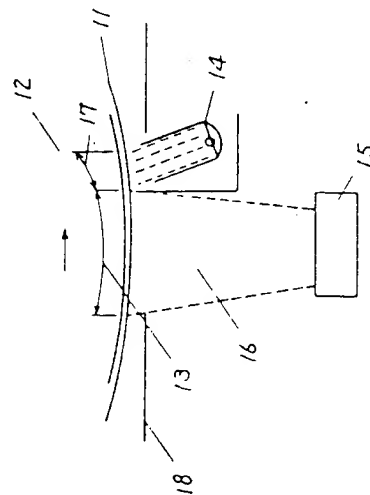
Data supplied from the esp@cenet database - I2

(54) CONTINUOUS FILM FORMING DEVICE

(11) 3-158467 (A) (43) 8.7.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-295892 (22) 14.11.1989
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
 (72) RYUTARO AKUTAGAWA(3)
 (51) Int. Cl. C23C14 56

PURPOSE: To prevent the generation of cracking at the time of film formation by providing a heating means just behind a film forming region to relieve the abrupt temp. change of a traveling long-sized substrate right after the film formation at the time of depositing the thin film by evaporation on the substrate.

CONSTITUTION: The long-sized substrate 11 is made to travel along a can 12 set at a prescribed temp. and the fine particles 16 from an evaporating source 15 are deposited by evaporation in the film forming region 13 via the aperture of a mask 18, by which the film formation is executed. The heating means 14 (lamp or the like) is provided just behind the film forming region 13 to form a heating region 17 of the heating intensity smaller than the intensity of the thermal load which the substrate 11 receives. The temp. of the substrate 11 increased by the thermal load at the time of the film formation is gradually lowered down to the can temp. in this way, by which the generation of the cracking in the film is prevented and the film having the high degree of perfection is continuously formed.

**(54) CARBON-BASED COATING FILM**

(11) 3-158468 (A) (43) 8.7.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-135037 (22) 29.5.1989 (33) JP (31) 81p.146929 (32) 17.9.1981
 (71) SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD (72) SHUNPEI YAMAZAKI
 (51) Int. Cl. C23C16, 26, D06M11/73

PURPOSE: To produce a strengthened org. material with a carbon-based coating film by forming a diamondlike coating film having an optical energy band of a specified width on a fibrous org. material.

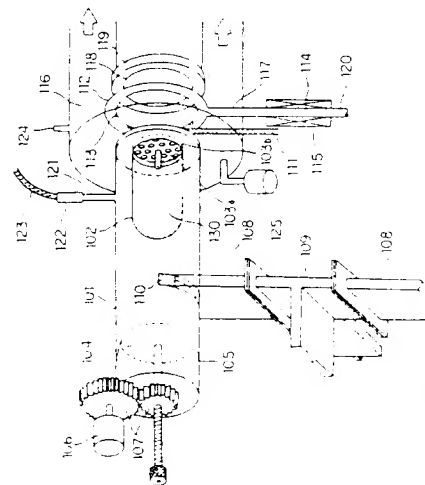
CONSTITUTION: Reactive gaseous hydrocarbon such as acetylene or ethylene is introduced into an atmosphere of plasma generated by electric discharge under about 0.001-10 Torr pressure and this atmosphere is heated to about 150-650°C to bring the hydrocarbon into a reaction. By this reaction, a diamondlike carbon-based coating film having an optical energy band of 2.0-4.5 eV width is formed on a fibrous org. material of about ≤ 0.3 mm diameter such as nylon or "Tetolon®" as a core in 0.1-10 μ m thickness and a strengthened org. material having high hardness and high heat conductivity is obtd.

(54) TREATMENT OF THIN FILM

(11) 3-158469 (A) (43) 8.7.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-293928 (22) 14.11.1989
 (71) CANON INC (72) HITOMI SANO(1)
 (51) Int. Cl. C23C16 50

PURPOSE: To form a semiconductor thin film having high quality by providing plural porous electrically conductive plates which can impress voltages between an activating space and a treating space and using the active species obtd. by controlling the charged particles formed in the activating space.

CONSTITUTION: A substrate 118 is installed on a holder 119 in the treating space 116 and the inside of the space is evacuated to a reduced pressure. Gaseous H_2 is introduced from an introducing pipe 111 into a bell-jar 102 and the inside of the space 116 is reduced to about 0.02 Torr. The substrate 118 is then heated to about 220°C. Microwaves are thereafter introduced via a square waveguide 108 into a cavity resonator 101 and the ratio of reflected electric power incident electric power is minimized by adjusting the position of a cavity length varying plunger 104 and the opening degree of a diaphragm 110. Gaseous Si_2F_6 is introduced via a supply pipe 120 and a blow ring 112 into the film forming space 116. The hydrogen atoms in the excited state converted to plasma are neutralized by the porous metallic sheets 103a, 103b impressed with the voltages and are brought into collision against the gaseous Si_2F_6 , by which a chemical reaction is induced and the deposited film is formed on the substrate 118.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-158469

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月8日

C 23 C 16/50

8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全18頁)

⑮ 発明の名称 薄膜処理法

⑯ 特 願 平1-293928

⑰ 出 願 平1(1989)11月14日

⑱ 発 明 者 佐 野 ひ と み 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者 金 井 正 博 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜処理法

2. 特許請求の範囲

- (1) 活性化空間と処理空間とを有する薄膜処理装置において、前記活性化空間と前記処理空間との間に、複数の多孔性電気伝導体板を設置し、該多孔性電気伝導体板のうち、少なくとも1枚に印加電圧をかけることが可能であり、該多孔性電気伝導体板を介して、前記活性化空間にて生成した荷電粒子を制御して得られる活性種を用いることを特徴とする薄膜処理法。
- (2) 前記活性化空間は、マイクロ波立体回路中に2つのインピーダンス整合回路と一体化した空洞共振器内に設けられたプラズマ生成室により構成されることを特徴とする請求項(1)に記載の薄膜処理法。
- (3) 前記マイクロ波立体回路中に2つのインピーダンス整合回路と一体化した空洞共振器におけるインピーダンス整合回路が空洞長可変ブラジャー

及びマイクロ波導波管と空洞共振器との接続部に設けられた絞りであり、これらを調整することによりインピーダンス整合条件が制御される請求項(1)又は(2)に記載の薄膜処理法。

- (4) 前記インピーダンス整合回路が空洞長可変ブラジャー及びE-Hチューナーもしくはスリースタブチューナーである請求項(1)に記載の薄膜処理法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、機能性膜、殊に半導体デバイス、光起電力素子、薄膜半導体素子、画像入力用のライセンサ、撮像デバイス、電子写真感光体デバイス等の用途に有用な半導体薄膜の薄膜処理法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

近年、プラズマを用いた薄膜処理法に於いて、プラズマ中のイオン(正荷電粒子)を分離し、長寿命のラジカルのみを用いる手段が、半導体薄膜の形成において、イオン衝撃による格子欠陥の発

生などの、所謂半導体薄膜へのダメージ(損傷)を低減し、高品質の半導体薄膜を形成し得る手段として注目され検討されている。

この種の従来の方法の一例として、工業技術院電子技術総合研究所によって検討されている三電極法が挙げられる(J.J. Appl. Phys. Vol. 22, NO. 1, 1983等)。この手法は、長寿命の中性ラジカルをプラズマから分離し、高品質の堆積膜を形成させるものである。しかしながら、この手法は電極に膜が付着することによって、堆積速度が極端に減少したり、電極上に付着した膜の剝離、飛散により堆積膜上に欠陥が生じ易いといった様な欠点がある。

また、他の薄膜処理法としてのドライエッチング装置の例としては、特開昭62-131520号公報にガスプラズマ発生室と反応室との間に遮蔽板を設け、該遮蔽板の通過孔断面の形状がくの字形、もしくは孔の深さ \approx 孔径 $\times 10$ となる様に設計された装置が開示されている。この装置ではガスプラズ

位置に設置し、該多孔性金属薄板のうち、少なくとも1枚に印加電圧をかけることが可能であり、該多孔性金属薄板を介して、前記活性化空間にて生成した荷電粒子を制御して得られる活性種を用いることを特徴とする薄膜処理法にある。

前記活性化空間は、マイクロ波立体回路中に2つのインピーダンス整合回路と一体化した空洞共振器内に設けられたプラズマ生成室により構成されることを特徴とする。

前記マイクロ波立体回路中に2つのインピーダンス整合回路と一体化した空洞共振器におけるインピーダンス整合回路が空洞長可変ブランジャ―及びマイクロ波導波管と空洞共振器との接続部に設けられた絞りであり、これらを調整することによりインピーダンス整合条件が制御される。

前記インピーダンス整合回路が空洞長可変ブランジャ―及びE-Hチューナーもしくはスリースタブチューナーであってもよい。

尚本発明において、薄膜処理とは成膜処理、

マの輸送中に、イオンが遮蔽板の通過孔の壁に衝突することにより電荷を失い、中性ラジカルのみになるという現象を利用し、発生した大量の中性ラジカルによりエッチング速度を高めることができる。この方式は通過孔の形状に特徴があるが、その切削加工時に複雑な工程が必要であり、装置構成及び製造工程の容易性という面で問題がある。また、中性ラジカルの発生量の制御性が悪いため、再現性、安定性にも欠ける。

本発明は上述のごとき従来の薄膜処理法における諸問題を克服して、高品質の機能性膜を大面積で均一性よく、そして安定して再現性良く形成又は、エッチング処理できる薄膜処理法を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、従来の薄膜処理法における上述の諸問題を解決するために鋭意研究を重ねたところ、活性化空間と処理空間とを有する薄膜処理装置において、前記活性化空間と前記処理空間との間に、2枚以上の所定の多孔性金属薄板を所定の

エッチング、アッシング等の薄膜に係る処理一般を意味する。又、以下、薄膜の特性又は膜特性という場合は、成膜、エッチング又はアッシング等の処理を経て得られた薄膜又は膜の電気的・光学的特性を意味する。

以下、図面を参照して本発明を説明する。

本発明に於ける多孔性金属薄板は、第2図(1)、(2)の203で示すように活性化空間201と処理空間202との間に、2枚以上配置され、該多孔性金属薄板203のうち少なくとも1枚に電圧を印加出来る構造を有することを特徴としている。電圧印加については後述する。第2図(2)中に示した矢印は、電荷粒子・中性ラジカルが活性化空間から処理空間へ移動する経路例を表わしている。

このような構成を採用することにより活性化空間で生成した荷電粒子を制御性良く中性化し、高効率で均一に処理空間へ導入することが出来る。該多孔性金属薄板の穴径(d)、穴間隔(d')開口率(Y)及び金属薄板間隔(w)の設定が構成決定の上で重要である。

すなわち、複数設けられる多孔性金属薄板のうち、第2図(2)に示されるような最も活性化空間側に設けられる多孔性金属薄板(I)204は、空洞共振条件を成立させる為の端面板としての役割を有するが故に、穴径(d)は、使用されるマイクロ波の管内波長(λ)に対し、好ましくは $\lambda/2$ 以下、より好ましくは $\lambda/4$ 以下であることが望ましい。又、前記多孔性金属板(I)204よりも処理空間側に設けられる多孔性金属薄板(II)205~(n)(nは必要に応じ設けられる多孔性金属薄板の枚数に相当、 $n \geq 2$)は、プラズマ中に発生した荷電粒子をそれぞれの金属薄板に衝突させることにより、中性化して活性種を生成させるとともに、プラズマ中の不要な荷電粒子を印加電圧により過剰に抑制することを目的とするため、これらに開けられる穴径(d)はプラズマ中のイオンの平均自由行程(λ')よりも小さく設定されることが必要である。

また、多孔性金属薄板(I, II, III...n, $n \geq 2$)同志の面間隔($a_1, a_2, \dots, a_{n-1}, n \geq$

や、丸形、楕円形もしくは多角形等の穴加工を施した金属薄板、所謂パンチングボードでよく、その構成材料としては、Al, Fe, Ni, Ti, Mo, W, Pt, Au, Ag, ステンレス等、所謂金属単体又は合金で構成されるか、あるいはメッキ、スパッタ、蒸着等の表面処理がなされたガラス、セラミックあるいは金属との複合体で構成することができる。

次に、本発明に係るマイクロ波立体回路中の2つのインピーダンス整合回路と一体化した空洞共振器構造を有するマイクロ波プラズマ生成法について説明する。

まず、比較の為に、従来用いられているマイクロ波プラズマ生成法について述べる。第8図に模式的装置構成断面図を示す。

第8図において、801は方形導波管、802はマイクロ波導入窓、803はプラズマ生成室、804は成膜室、805、810はガス供給管、806は排気口、807は被処理体、808は被処理体保持具、809は金属板をそれぞれ示している。

2)は、プラズマ中の荷電粒子の変換もしくは抑制をするのに十分な距離が必要であり、荷電粒子の平均自由行程(λ')の値で制限される。すなわち好ましい範囲は、 $\lambda' < m \leq 10 \lambda'$ であり、より好ましい範囲として、 $\lambda' < m \leq 5 \lambda'$ 、さらに最適な範囲は、 $\lambda' < m \leq 3 \lambda'$ であることが望ましい。

また、該多孔性金属薄板が3枚以上の場合、mが上記範囲内であれば必ずしも面間隔は一致しなくともよい。金属薄板の枚数として、10枚以下が好ましく、より好ましくは7枚以下、さらにガスの利用効率等を考えた上で、2枚以上5枚以下が最適範囲である。また、金属薄板の厚さは、10mm以下、より好ましくは5mm以下、さらに最適な範囲として2mm以下が良い。

該多孔性金属薄板の開孔率Yとしては10%~90%、より好ましくは25%~85%、薄膜処理速度を考えて最適範囲としては40%~80%であることが望ましい。

前記多孔性金属薄板の形状としては、金網状

第8図に示すごとく、該装置はマイクロ波によるプラズマ生成室803と、プラズマによる成膜室804とで構成されており、プラズマ生成室803と成膜室804とは金属板809で仕切られており、マイクロ波及び荷電粒子が直接成膜室804に入り込まぬようそれらの透過が制限されている。プラズマ生成室803は、空洞共振器の構造とされており、方形導波管801を伝播してきたマイクロ波は、石英(SiO_2)、アルミナ・セラミックス(Al_2O_3)、テフロン等の誘電体で構成されたマイクロ波導入窓802を介してプラズマ生成室803に導入される。成膜室804には被処理体807が配置されており、ガス供給管805、及び、プラズマ生成室803及び成膜室804を排気するための排気口806が備えられている。

上記の構成のマイクロ波プラズマ生成装置を作動させると、方形導波管801からプラズマ生成室803内にマイクロ波が導入され、ガス導入口810から導入された水素ガス等は前記マイクロ波の電界エネルギーによりプラズマ化し、多くの励起状

應の水素原子を生成する。成膜室804内には金属板809を介して励起状態の水素原子が導入され、ガス導入管805より供給されたガスと衝突して化学反応を生じ、被処理体807上に堆積膜形成を行うことができる。

しかしながら、上記構成の従来のマイクロ波プラズマ生成装置を用いた場合、方形導波管801と空洞共振器であるプラズマ生成室803とを連結すると、入力インピーダンスが整合しないため、マイクロ波の電界エネルギーは大部分が反射され、有効なエネルギー利用が行われないという問題がある。

この問題の1つの解決法として、空洞共振器の周囲に電磁石を配置し、ECR（電子サイクロトロン共鳴）化する方法が採用されている（特開昭55-141729号公報）。しかし、この方法においては、875ガウスという磁束密度が必要とされるので、装置はかなり大型で重いものとなってしまう。また、通常真空中で空洞共振器となるように設計されているので、放電によりプラズマが生成

すると、プラズマの屈折率が1より小さくなるため、もはや空洞共振器ではなくなってしまうという問題もある（電気学会編「放電ハンドブック」第4部第2章P.298）。さらに、電磁石で静磁場を作る場合、コイル線材の加熱により電流が変化するため、その変化を抑えてECR条件（すなわち875ガウスの磁束密度）を安定して作るにはかなりの時間を必要とするばかりでなく、その間にECR条件からはずれるとマイクロ波の吸収率は低下してしまい、安定するまでの間、電界エネルギーの利用効率を上げることが困難であるという問題もある。

従って、本発明に於いては、上述した問題点を解決する手段として、プラズマの有無又はプラズマ密度によらず空洞共振器として動作し得る構造とし、該空洞共振器内にプラズマ生成室となるベルジャーを配設し、TMモードを励振させることが効果的であることを見出した。

具体的には、空洞共振器構造に於いて、空洞長可変ブランジャーを設け、且つ第1図に示すがこ

とく方形導波管108と円筒空洞共振器101の軸を直交するように連結する構造とすると良い。インピーダンス整合には、更に前記空洞長可変ブランジャー104との組み合わせにおいて、方形導波管108と空洞共振器101との接続部に設けられた絞り110、又はE-Hチューナーもしくはスリースタブチューナー109のうちいずれか1つを採用することが好ましい。

空洞共振器内に配設されるプラズマ生成の為のベルジャー102は、マイクロ波透過性を有するが、気密性保持が可能な材料、例えば石英（ SiO_2 ）、アルミナ・セラミックス（ Al_2O_3 ）、窒化ホウ素（BN）、窒化珪素（ Si_3N_4 ）、炭化珪素（SiC）、ベリリア（BeO）、マグネシア（MgO）、ジルコニア（ ZrO_2 ）等の所謂ニューセラミックスで形成される。

空洞長可変ブランジャー104は該ベルジャー102に対し、マイクロ波導入側の、すなわち大気側に設けられる。従って、大気中で空洞長を変えることによりインピーダンス整合が行える為、プ

ラズマの有無、又はプラズマ密度等の変化による空洞共振条件の変化に対し容易に空洞長を調整でき、再現性良く、安定してマイクロ波プラズマ生起させることができる。

上記構造によれば、活性化空間130中に効率及び再現性良くプラズマが生成するが、該プラズマは前記複数の多孔性金属薄板を通過する間にその一部が中性化され中性ラジカルとなり処理空間116へ流入し有効な活性種となる。

本発明における複数の多孔性金属薄板の効果は活性化空間130で生成されたイオンのうち多孔性金属薄板を介して処理空間116へ流入するイオン量で見ると、次ようになる。

すなわち処理空間に流入するイオン量の測定は第9図に示したようなファラデー・カップを用い、該カップを多孔性金属薄板から3cm離れるように処理空間内に設置した。

第10図に該ファラデー・カップを用いて多孔性金属薄板1枚の場合（●・第2表(ii)）と2枚の場合（○・第2表(i)と(ii)）とに於ける処理室

へのイオン流入量の圧力依存性について測定した結果の例を示す。放電条件は H_2 流量50SCCM, Ar流量100SCCM, 空洞共振器内へのマイクロ波投入実効電力200Wとし、また、用いた多孔性金属薄膜の材質はNi, 2枚の場合の面間隔 $m=20mm$ である。

これより多孔性金属薄膜を2枚設置することにより、雰囲気圧力によらずイオン電流密度すなわち処理室内へのイオン流入量が低減し、 $1/2 \sim 1/10$ 近くまで減少しうることがわかる。更に、多孔性金属薄膜の穴径を小さくし、又、枚数を増やすことにより処理室内へのイオン流入量をほとんど無視できる程度まで抑えることができることも同様の測定により明らかとなった。

次に、前記の多孔性金属薄膜に電圧を印加した場合に於ける印加電圧と処理室内へのイオン流入量について説明する。

まず、第2図に示すような該多孔性金属薄膜が3枚の場合に於いて検討した1例を第11図に示す。すなわち、最も処理空間側の該多孔性金属薄膜(Ⅲ)に $-50 \sim +50V$ の範囲で電圧を印加し、

不対電子密度が多いのは第11図からわかるように、 $+イオン$ が加速され、膜にダメージを与えているためと考えられる。

前記のファラデー・カップを用いて処理室内へのイオン流入量の測定を行ったところ第11図からわかるように、負電圧をかけるとイオン流入量は減少し、反比例の関係にあり、また正電圧をかけた場合はイオン流入量は変化しないことがわかる。

次に、多孔性金属薄膜に印加する電圧と形成される膜の膜厚や膜特性の均一性との関係について説明する。

成膜条件は第1表(i)、多孔性金属薄膜は3枚配置し、(I)、(II)は第2表(i)、(III)は第2表(ii)を用い、(IV)のみに電圧を印加し、成膜を行なった。また、印加する電圧を $-200V \sim +200V$ まで変化させ、結果を第3表に示す。

以上の結果より、 $-200 \sim -100V$ 及び $+100V \sim +200V$ の印加電圧では、不対電子密度が多く、また面内不均一性が大きいため本発明の目的である大面積で均一性の良い薄膜を得るには適さない。従って、適切な印加電圧範囲は、 $-100V \sim +100V$ 以内であることが望ましい。同じバイアス電圧でも負バイアスより、正バイアスを印加した方が、

第 3 表

印加電圧 (V)	-200	-150	-100	- 50	- 25	0	+ 25	+ 50	+100	+150	+200
膜厚分布 (%)	± 8	± 6	± 4	± 3	± 3	± 3	± 3	± 4	± 4	± 7	±10
膜特性分布 (%)	±10	± 6	± 4	± 3	± 3	± 3	± 4	± 5	± 5	± 8	±10
不対電子密度 (spins/cm ²)	5×10^{16}	2×10^{16}	8×10^{17}	1×10^{17}	5×10^{16}	8×10^{16}	1×10^{17}	5×10^{17}	9×10^{17}	6×10^{18}	8×10^{18}

次に処理空間における本発明に係るその他の要件について説明する。

本発明に使用される薄膜処理用原料ガス(以下単に原料ガスと略称)としては、(i)半導体薄膜を堆積する場合には、炭素原子、珪素原子あるいはゲルマニウム原子等のIV族元素の原子に、電子吸引性の高い原子又は原子団、或いは極性基が結合している化合物及びその水素化物、(ii)薄膜をドライエッチングする場合には、ハロゲンを含む化合物等が好適に用いられる。また、これらの原料ガスは同時に一種又は二種以上用いてもよい。

具体的には、炭素化合物として、 CF_4 、 $(CF_3)_4$ 、 $(CF_3)_2$ 、 $(CF_2)_2$ 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CCl_4 、 $(CCl_3)_2$ 、 $(CBr_2)_2$ 、 C_2Cl_6 、 C_2Br_6 、 $CHCl_3$ 、 CH_2Cl_2 、 CHI_3 、 $C_2Cl_2F_2$ 、 CH_4 、 C_2H_2 など、珪素化合物として、 SiF_4 、 $(SiF_3)_4$ 、 $(SiF_3)_2$ 、 $(SiF_2)_2$ 、 Si_2F_6 、 Si_3F_8 、 $SiHF_3$ 、 SiH_2F_2 、 $Si_2H_2F_4$ 、 $Si_2H_2F_2$ 、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、 $(SiCl_3)_2$ 、 $SiBr_4$ 、 $(SiBr_3)_2$ 、 Si_2Cl_6 、 Si_2Br_6 、 $SiHBr_3$ 、 $SiHI_3$ 、 $Si_2Cl_2F_2$ 、 SiH_4 、 Si_2H_4 、 Si_3H_8 など、

ゲルマニウム化合物として、 GeF_4 、 $(GeF_3)_4$ 、 $(GeF_3)_2$ 、 $(GeF_2)_2$ 、 Ge_2F_6 、 $GeHF_3$ 、 GeH_2F_2 、 $Ge_2H_2F_4$ 、 $Ge_2H_2F_2$ 、 $GeCl_4$ 、 $(GeCl_3)_2$ 、 $GeBr_4$ 、 $(GeBr_3)_2$ 、 Ge_2Cl_6 、 Ge_2Br_6 、 $GeHCl_3$ 、 $GeHBr_3$ 、 $GeHI_3$ 、 $Ge_2Cl_2F_2$ 、 GeH_4 、 Ge_2H_4 など、また、ドライエッチングに用いられるガスとしては、前記したハロゲン化炭化水素化合物の他に SF_6 、 NF_3 、 BCl_3 、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ClF_3 などが挙げられる。

また、堆積膜形成時及びドライエッチング時に於いて、必要に応じ O_2 、 N_2 、 Ar 、 He 、 NH_3 、 N_2O 等のガスを併用する。更に、半導体薄膜形成時には、所望の伝導型を達成する為に価電子制御剤となる化合物が原料ガスとともに導入される。

また、第1図に示されるように、原料ガスは処理空間116に導入する際、原料ガスをそのまま導入しても良いし、あらかじめ活性化した状態で導入しても良い。

あらかじめ原料ガスを活性化する場合に加えられるエネルギーとしては、熱、光、放電などの活性エネルギーが活性化エネルギー発生手段115か

ら与えれば良い。

具体的には、抵抗加熱、赤外線加熱等による熱エネルギー、レーザー光、水銀ランプ光、ハロゲンランプ光等の光エネルギー、マイクロ波、RF低周波、DC等の放電エネルギー等々を挙げることが出来、またこれらの活性化エネルギーは活性化空間において単独で加えても良く、また、2種以上を併用して加えても良い。更に、これらの活性化エネルギーの作用を効果的に利用する為に触媒の作用を同時に併用しても良い。

次に基体の配設される多孔性金属薄板からの距離及び多孔性金属薄板面の水平軸に対する角度と、形成される薄膜の基体上での膜厚及び膜特性の均一性との関係について説明する。

第4図は、基体と多孔性金属薄板(n)との距離に対する、形成された薄膜の堆積速度の関係を示した、典型的な2例であり、○印を結んで得られた曲線a及び●印を結んで得られた曲線bはそれぞれ第1表に示す成膜条件(A)及び(B)また、多孔性金属薄板(I)、(II)はそれぞれ第2表(I)。

第1表

項目/成膜条件	(A)	(B)
基板温度	230℃	
原料ガス種及びその流量	Si ₂ F ₆ H ₂ Ar	10 SCCM 20 SCCM 150 SCCM
成膜時圧力	0.02 Torr	0.05 Torr
面間隔	8mm	
原料ガスの吹き出しリング	・環状吹き出しリング ・φ2mm×8 ・多孔性金属薄板(II)から10mmの所に配設	
マイクロ波パワー	200 W	350 W

第2表

項目	多孔性金属薄板(厚み2mm)		
	(i)	(ii)	(iii)
形状	パンチングボード	パンチングボード	金網状
材質	高純度アルミニウム		
直径	φ150mm		
穴径 d	φ6.0mm	φ4.0mm	25メッシュ (1cm ² あたり)
穴間隔 d'	7.0mm	5.5mm	
開口率 Y	50%	35%	80%

(ii)を用いて得られたものである。また第5図は、前記成膜条件(A)に於いて、基体と多孔性金属薄板(II)との距離が40mm(曲線c、▲印)及び80mm(曲線d、△印)の場合に、基体(水平軸として固定)と多孔性金属薄板(n)との角度を変化させた時の基体上に堆積される薄膜の膜厚分布を堆積速度の差として表わしたものである。

第4図からわかるように、基体と多孔性金属薄板(n)との距離が増加するにつれて、堆積速度は急激な減少傾向を示すが、特に成膜条件(A)においては100mmを越えると薄膜の形成はほとんど認められず、また成膜条件(B)においても100mmを越えて形成された薄膜の電気特性等の諸特性は悪く実用に値しないものであった。また、第5図からは、いずれの基体位置に於いても基体と多孔性金属薄板(n)との角度が30°を越えたところから急激に膜厚分布が増大し、これと相関して膜特性の分布も増大し均一性は大幅に低下することがわかった。

上述したと同様の検討を、他のIV族元素半導体薄膜を形成する際にもいくつかの条件にて行ったが、いずれの場合に於いてもほぼ同様の結果が得られた。

すなわち、本発明に於いては、基体と多孔性金属薄板(n)との距離は好ましくは100mm以下、より好ましくは70mm以下とし、且つ、基体と多孔性金属薄板との角度は好ましくは30°以内、より好ましくは20°以内に設定することが望ましく、これにより膜厚分布及び膜特性の均一性を±5%以内に納めることが可能となる。

また、膜厚分布及び膜特性の均一性をさらに高める為に、本発明に於いては、原料ガスである周期律表第IV族元素の化合物のガス吹き出し手段を次に述べるようにするとよい。

本発明において好適に使用される圧力領域は液体光学で言う粘性流と分子流との中間に位置する中間流領域であり、分子流領域におけるコンダクタンス計算式を用い解析することができない。従って、本発明に於いてはガス吹き出し手段に設

けられるガス吹き出し穴の適切な穴径、間隔、分布について実験的に求めることができる。第6図、第7図に吹き出し穴の影響を示す。

第6図に於いては、第1表に示した成膜条件(A)にて、基体位置を40mmとし、第3図(a)に示したガス吹き出しリング301を用いて薄膜の形成を行って得られた例を示す。第3図(a)に於けるガス吹き出しリング301には301a~301d、301a'~301d'の8個の吹き出し穴が等間隔に開けられており、図中矢印(→)方向に最も近い吹き出し穴301、301a'から下流側に向かって301d、301d'まで穴径を次第に増加させたものである。第5図には、該穴径の増加率を0~80%に変化させて製作したガス吹き出しリングの各々を用いて形成された、薄膜の膜厚分布の変化を表してある。

第6図に示すように、穴径増加率が0~40%程度までは膜厚分布が改善されるが、40%を越えると逆に膜厚分布は大きくなり、80%以上に於いては同一穴径の場合(穴径増加率0%)よりも膜厚分布はさらに増大することがわかる。尚膜特性

厚分布はさらに増大することが認められた。膜特性は、膜厚分布に相関した関係を示した。この傾向は、他の成膜条件に於いてもほぼ同様であった。

従って、本発明に於いては、穴間隔減少率は好ましくは0~50%、より好ましくは20~40%とするのが望ましい。

更に、第3図(c)に示すガス吹き出しリング303を用いて、第6図に示す関係を求めた実験と同様の実験を行った。第3図(c)に示すガス吹き出しリング303には吹き出し穴303a~303dが同様に分布されており、その穴径は303a~303dの方向に増加させてある。種々の増加率をもつガス吹き出しリングを用いて得られた膜厚分布及び膜特性の変化の傾向はほぼ第6図に示された結果と同じであった。

すなわち、本発明に於いて第3図(c)に示すがごときガス吹き出し穴の分布をもつ場合には、穴径増加率を好ましくは0~40%、より好ましくは10~30%とすることが望ましい。

は、膜厚分布に相関した関係を一般に示した。又、この傾向は、他の成膜条件においてもほぼ同様であった。

従って、本発明に於いては、穴径増加率は好ましくは0~50%、より好ましくは、20~40%とするのが望ましい。

次に、第7図には上述と同様の成膜条件で、第3図(b)に示したガス吹き出しリング302を用いたときの結果を示した。

第3図(b)に於けるガス吹き出しリング302には302a~302d、302a'~302d'の8個の同一穴径の吹き出し穴が、吹き出し穴302aと302a'の間隔を基準に次第に減少させて開けてあり、その減少率を0~70%に変化させて製作したガス吹き出しリングの各々を用いて形成された薄膜の膜厚分布の変化を第7図に示した。

この結果から、穴間隔減少率が0~40%程度までは膜厚分布が改善されるが、40%を越えると逆に膜厚分布は大きくなり、50%以上に於いては、同一穴間隔(穴間隔減少率0%)の場合よりも膜

本発明に於いて、マイクロ波プラズマが安定して生じられる条件及び第IV族元素を含む化合物及び価電子制御し得る化合物の選択される種類及び状態、そして所望される薄膜の特性等から成膜時における成膜空間の内圧は適宜決定されるが、好ましくは $100 \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr、より好ましくは $10 \sim 5 \times 10^{-4}$ Torr、最適には $1 \sim 1 \times 10^{-3}$ Torrとされるのが望ましい。

本発明の方法によれば、非晶質、結晶質を問わず任意の結晶性の基体上に所望の結晶性を有する薄膜を形成することができる。

本発明に於いて、安定して空洞共振条件を成立させる上で、マイクロ波発振機における発振様式は連続発振で、好ましくは使用出力領域においてそのリップル巾が30%以内であることが望ましい。

以下に、本発明を実施するのに好適な薄膜処理装置の典型例を説明するが、本発明は該薄膜処理装置によりなんら限定されるものではない。

第1図は、本発明を実施するにあたり好適な薄

膜処理装置の模式的透視略図である。

第1図に於いて、101は円筒型空洞共振器であり、マイクロ波プラズマ生成室となるベルジャー102、多孔性金属薄板(I)103a、多孔性金属薄板(II)103b、空洞長可変ブランジャー104、方形導波管108及び絞り110を主構成部品として構成されている。103a,bはともにバイアス印加可能な構成となっている。105は、りん青銅製パネでブランジャー104と円筒型空洞共振器101との接触を良好にする為に設けられ、異常放電を防止している。空洞長可変ブランジャー104はモーター106及び変速ギア107によって、ベルジャー102に向かって移動させることができる。109はE-Hチューナーまたはスリースタブチューナーであり、本発明に於けるマイクロ波立体回路を構成するインピーダンス整合回路の1つを構成し、他のインピーダンス整合回路の1つである空洞長可変ブランジャー104と対で、インピーダンス整合に用いられる。絞り110は同様にインピーダンス整合回路の1つであり、空洞長可変ブランジャー

処理空間116内に於いて、薄膜形成用原料ガス吹き出しリング112が基板118及び基板ホルダー119との間に配設されている。

114は必要に応じ、ガス供給パイプ120より導入された薄膜形成用原料ガスをあらかじめ活性化するために用いられる活性化空間であり、その周囲には熱、光、放電等の活性化エネルギー発生手段115が設けられている。

輸送管117は、薄膜原料ガスをあらかじめ活性化して導入する場合には、その活性化状態を維持し得る口径及び材質で構成されることが望ましい。

ガス吹き出しリング112には、第3図(a),(b)又は(c)に於いて説明した構成のガス吹き出し穴113が設けられている。

処理空間116内に導入された薄膜形成用原料ガス等は図中矢印方向に不図示の排気ポンプにより排気される。

121はマイクロ波プラズマモニター用に設けられたポートであり、集光用プローブ122が接続さ

104と対で用いられる。

絞り110は方形導波管108と円筒型空洞共振器101との接続部に左右一対設けられており、各々独立に方形導波管108の長手方向に円筒面に沿ってスライド出来る様になっており、不図示のりん青銅製パネにより円筒型空洞共振器101との接触が保たれている。

ガス導入管111からのガスの吹き出し穴は、多孔性金属薄板(II)103b、多孔性金属薄板(I)103aを通してベルジャー102内に向けられており、ベルジャー102内に導入された水素ガス等は空洞共振器101内に投入されたマイクロ波によりプラズマ化され、励起状態の水素原子等を生成し、多孔性金属薄板(I)103a、多孔性金属薄板(II)103bを通じて処理空間116内に導入される。即ちプラズマ化された活性種は103a、103bを通過する際に少なくとも1回以上の衝突により、中性化され、もしくは抑制されて処理空間へと導入され反応に利用される。処理空間内の圧力は圧力計125により測定される。

集光用プローブ122には石英ファイバー123が接続され、更に不図示の分光器に接続され、発光分光分析が行われる。124は処理空間側でのプラズマモニター用予備ポートである。

(実施例)

以下に第1図に示す装置を用いた本発明の具体的な実施例を挙げて説明する。

なお、本発明は本実施例によってのみ限定されるものではない。

実施例1

まず、φ150mmのコーニング社製 #7059ガラス基板118を、処理空間116内の基板ホルダー119上に設置し、不図示の排気ポンプにより排気し、処理空間116内の圧力を 1×10^{-6} Torrとした。

次に、 H_2 ガス30SCCM、Arガス100SCCMを混合させた状態でガス導入管111より石英製ベルジャー102内へ導入し、処理空間116内の圧力を0.02Torrになる様、自動圧力コントローラーにて制御した。続いて、基板ホルダー119を加熱し、基板118の表面温度が220となるように設定した。

続いて、不図示の連続発振式マイクロ波発振器より方形導波管108を介して、マイクロ波を空洞共振器101内に投入した。直ちに、空洞長可変ブランジャ-104をモーター106及び変速ギア107にて動作し、不図示のマイクロ波立体回路中に設置されたパワーモニターによって計測される反射電力/入射電力の比が最も小さくなる位置に調整し、更に、絞り110の開度を調整して反射電力/入射電力の比が最も小さくなる位置にした。再び空洞長可変ブランジャ-104の位置、絞り110の開度を微調する操作を繰り返して、反射電力/入射電力の比が最も小さく、且つ入射電力-反射電力で表される実効入射電力の値が250Wとなるよう調整した。

引き続き、 Si_3F_8 ガス10SCCMをガス供給管120を通じて、ガス吹き出しリング112より成膜空間116へ導入した。この時、成膜空間116内の圧力は0.02Torrを保つ様に自動圧力コントローラーで制御した。

このとき、多孔性金属薄板(I)103a、(II)

各試料を真空蒸着器に入れ、抵抗加熱法によりAlのくし形ギャップ電極(ギャップ巾250 μm 、巾5mm)及び $\phi 2$ のドット電極を蒸着し、電気伝導率(σ)及び、ホールモビリティ(μh)をvan der Pauw法により測定した所、全面内に於いて試料No.1-1では $\sigma p/\sigma d = 3.4 \times 10^5$ (σp はAM-1100nm/cm²光下での値)、試料No.1-2では、 $\mu h = 430 \pm 12 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であり、特性分布はほぼ $\pm 3\%$ であった。

また、SIMSによりH含有量を測定したところ、試料No.1-1では7 atomic%、試料No.1-2では0.06 atomic%であった。

また、繰り返し成膜を行なった際のサンプル間の平均膜厚分布及び特性分布は $\pm 3\%$ で、きわめて良好な結果が得られた。

以上、本発明により、容易に薄膜の結晶性を制御でき、さらに繰り返し成膜を行なった場合の再現性、安定性も極めて向上することがわかった。

比較例1

多孔性金属薄板103bを除いた他は、実施例1と

103bは第2表に示した(I)を用い103bに-50Vの電圧を印加し面間隔を10mmとし、基板118と103bとの間隔は80mm、互いに平行となるように設定した。ガス吹き出しリング112は第3図(a)に示す構成で、301a、301a'に相当する穴径は1.5mmとし、穴径増加率は30%のものを用いた。

Si_3F_8 ガスを導入してから、60分間で、5.2 μm の膜厚のSi:H:F膜(試料No.1-1)が形成された。

基板を冷却後取り出し、6インチn⁺Si(110)ウェハ-に交換後、続いて、 H_2 流量を70SCCM、基板温度を250℃に設定した以外は同様の操作で堆積膜の形成を行なった(試料No.1-2)。

得られた各堆積膜試料について、膜厚分布の測定、X線回折法及び電子線回折法(RHEED)により堆積膜の結晶性の評価を行ったところ、各試料とも膜厚分布は $\pm 3\%$ 以内で、且つ、試料No.1-1は非晶質膜、試料No.1-2は基板と平行な面が(110)に近い配向を有するエピタキシャル膜であることが確認された。

同様の操作及び条件で成膜を行なった(試料No.1'-1、1'-2)。得られた膜は、膜厚3.2 μm 、2.8 μm 、膜厚分布 $\pm 4\%$ で、多孔性金属薄板2枚の場合よりも膜厚分布が大きいことがわかった。また、SIMSにより、H含有量を測定した所、試料No.1'-1では9 atomic%、No.1'-2では、0.08 atomic%であり、実施例1に比べ多かった。

また、実施例1と同様に試料No.1'-1には、くし形アルミ・ギャップ電極を、試料No.1'-2にはAlのドット電極を蒸着し、電気伝導率(σ)、ホールモビリティ(μh)を測定した所、それぞれ $\sigma p/\sigma d = 4.5 \times 10^5$ (σp はAM-1光下での値)、 $\mu h = 450 \pm 13 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であった。さらに、試料No.1'-1について、ESR測定から、不対電子密度を算出した所、 $5 \times 10^{17} \text{ spins/cm}^3$ と比較的多いものであった。

また、繰り返し成膜を行なったところ、サンプル間の平均膜厚分布は $\pm 6\%$ であった。

さらに、成膜速度は試料1-1 17.2 $\text{\AA}/\text{sec}$ 、試料1'-1 8.8 $\text{\AA}/\text{sec}$ であった。このことは、多孔性

金属薄板を2枚にすることにより、活性化空間で生成したイオンが効率的にラジカル化され、反応が促進されることを示している。つまり本発明では、少ない量の H_2 ガスで同程度の成膜速度を得ることができる。

実施例2

実施例1と同様の操作にて、以下に述べる条件でSi:Ge:H:F膜の形成を行った。

H_2 ガスを20SCCM, Arガスを200SCCMをプラズマ生成室に、 Si_2F_6 ガスを10SCCM, GeF_4 ガス(He ガスで10%に希釈)を10SCCMを処理室に導入し、圧力0.2Torr, 基板温度250℃, 実効入射電力の値が350Wの条件で成膜した。

続いて、 GeF_4 ガスの流量を5SCCM, 15SCCMとした以外は上述の方法と同様にして3回の成膜を行い、得られた試料をそれぞれNo.2-1, No.2-2, No.2-3とした。

得られた各試料について、膜厚分布測定及びX線回折法及びラマン分光法で測定した所、各試料とも均一性が良く、膜厚分布は $\pm 3\%$ であ

特性分布で約 $\pm 3\%$ であった。

第4表

試料 No.	2-1	2-2	2-3
GeF_4 流量	10 SCCM	5 SCCM	15 SCCM
Si:Ge組成比(atomic%)	50:50	60:40	35:65
光学的バンドギャップ	1.53 eV	1.80 eV	1.40 eV
$\sigma p / \sigma d$	1.8×10^4	3.4×10^4	7.8×10^3

り、SiとGeが均一に分布したアモルファス膜であることが確認された。

また、各試料の一部を切り出しSIMSにて組成分析を行いSiとGeの組成比を求め更に、各試料について可視分光器により光吸収スペクトルを測定して光学的バンドギャップを求めた。さらに、各試料を真空蒸着器にいれ、A&Lのくし形アルミギャップ電極(ギャップ巾250 μm , 巾5mm)を蒸着し、印加電圧10Vで暗電導度を測定しその後AM-1光(100mW/cm²)を照射して光電導度を測定し暗電導度と光電導度の比を求めた。各特性はいずれも面内において約 $\pm 3\%$ 以内の範囲内であった。以上の結果を第4表に示した。この結果からガス流量を変化させることでSiとGeの組成比を任意に変化させることが可能であり、しかも光学的バンドギャップも制御でき所望の特性を有する堆積膜が形成されることがわかった。

以上の結果より本発明により、容易に堆積膜の光学的膜質が制御できることがわかった。

また繰り返し成膜した時の成膜安定性もよく、

実施例3

実施例1と同様の操作にて、以下に述べる条件でSi:C:H:F膜の形成を行なった。

基板は $\phi 150$ の#7059ガラス基板を用い、A(Si_2F_6 ガス20SCCM, CH_4 ガス10SCCM)は120から、B(H_2 ガス10SCCM, Arガス150SCCM)は111からそれぞれ成膜空間、活性化空間に導入し、成膜空間内圧力を0.2Torrとし、基板温度は260℃と設定した。他の条件は実施例1と同様にして30分間の成膜を行なった(試料No.3-1)。

次に H_2 ガスを20SCCMとし、内圧を0.03Torrとした以外は試料No.3-1と同様にして成膜を行ない、得られた試料をNo.3-2とした。

また、多孔性金属薄板(I),(II)を第2表の(ii),(iii)とした以外は試料No.3-1と同様にして成膜を行なった(試料No.3-3)。

得られた試料についてSIMSにより組成分析を行ないH含有量を調べた。また、膜厚分布を調べた所、均一性が良く $\pm 3\%$ であった。

さらに、可視分光器により光吸収スペクトルを

測定して、光学的バンドギャップを求めた。

各特性はいずれも面内において、約±3%であった。得られた結果を第5表に示した。

第5表

試料 No.	3-1	3-2	3-3
H含有量(atomic%)	5.3	8.0	8.3
光学的バンドギャップ	2.15 eV	2.18 eV	2.25 eV
η 値	2.5×10^{-7}	8.8×10^{-7}	3.2×10^{-7}

以上のことから、多孔性金属薄板の枚数を増やすことにより、3枚目以降は堆積速度は若干落ちるがエピタキシャルな膜を作成するには適した方法であることがわった。

実施例5

本発明の薄膜処理法でのプラズマ・ドライ・エッチングと従来のエッチング法とを比較するため、エッチング後の不純物の汚染について調べた。

まず、n型シリコンウェハー上にシランガスとアンモニアガスのグロー放電プラズマCVD法で4000Åの窒化シリコン層を作成した。

本発明の薄膜処理法で多孔性金属薄板(I)、(II)はそれぞれ第2表の(I)、(II)を用い、 CF_4 ガス20SCCM、 O_2 ガス5SCCMをガス導入管111から導入し、入力パワー200W、内圧0.05Torrにて膜厚2000Åまでエッチングを行った(試料No.5-1)。

また、比較のため平行平板型の反応性イオンエッチング(以下RIEと略す)法で、 CF_4 ガスを用いて、RFパワー0.38W/cm²、内圧0.04Torr

実施例4

プラズマ生成室と処理室との間に多孔性金属薄板を第2表の(I)、(II)、(III)と3枚入れ(III)に印加電圧-30Vをかけた場合について成膜を行なった。尚この時の多孔性金属薄板の面間隔 W_1 、 W_2 はともに1.2cmとした。

金属板を3枚とした以外は、実施例1と同様の条件で成膜を行なったところ(試料No.4-1、No.4-2)、反応時間60分間でNo.4-1は2.8μm、No.4-2は2.1μmの膜厚のSi:H:F膜が形成された。

得られた膜についてESR法により、不対電子密度を測定したところ、不対電子密度は 5×10^{16} spins/cm³であり、比較例1と比べると約半分になっている。

また膜厚分布、RHEED法により結晶性を調べた所、No.4-1はアモルファス膜、No.4-2はNo.1-2よりも(110)に近い配向を有するエピタキシャル膜であることが確認され、各試料とも膜厚分布±3%以内であった。

で膜厚2000Åまでエッチングを行なった(試料No.5-2)。

作製した試料のエッチングによる深さ方向の汚染を調べるため、SIMS測定を行なったところ、RIEで得られた試料からはCやFの他にFe、Ni、Cr等の重金属が検出され、本発明の試料No.5-1からは重金属は検出限界以下であった(第12図)。この重金属はRIE装置の陰極材料から発生したものと考えられる。

また、エッチング速度は試料No.5-1では600Å/min、試料No.5-2で480Å/minであった。

また第13図に示すようなp-n⁺接合をつくり、そのリーク電流の測定を行ない、不純物の影響を調べた。

まずp型シリコンウェハー1301上に熱酸化法でSiO₂13021000Åを成長させ、フォトレジストプロセスで選択的にSiO₂を除去して窓明けを行ない、その窓から、該SiO₂1302をマスクとして400μm角に不純物拡散(p)を行なった。これでp型シリコンウェハー1301の一部に選択的にn型

領域1305が形成された。この上に、 Si_3N_4 膜1303を400Å積層し、フォトリソist塗布後、パターン形成し6 μm 角のコンタクト孔を設けた。コンタクト孔形成のためのエッチングを本方法(試料A)、RIE(試料B)及び従来のウェットエッチング(NH_4F 溶液・試料C)で行ない、コンタクト孔上にAl電極1304及びp型シリコンウェハーの裏面にAl電極1306を蒸着しリード線1307、1308をワイヤーボンディングにより接続した。各々の試料、A、B、Cについてリード線1307、1308を介して電圧(10^{-2} ~ 10^2V)を印加し、リーク電流の測定を行なった結果を第14図に示す。

この結果から、本方法のリーク電流値の範囲はウェットエッチングと同程度であり、不純物の影響は、RIEに比べほとんど無視できる範囲であると考えられる。

以上、本方法によるドライエッチングでは試料に与える影響(ダメージ)も少なく、エッチング速度も従来と同等レベルのものが作成されることが明らかとなった。

第1図は本発明を実施するのに好適な薄膜処理装置の模式的透視概略図、第2図(1)は薄膜処理装置における本発明に係る複数の多孔性金属薄板の構成を示す概略図、(2)は(1)の部分拡大図、第3(a)図乃至第3(c)図は、本発明において用いられるガス吹き出しリングの模式的概略図、第4図は本発明の方法を実施して得られた基体と多孔性金属薄板との距離に対する堆積速度の関係を示した図、第5図は本発明の方法を実施して得られた基体の多孔性金属薄板との角度に対する面内の堆積速度差の関係を示した図、第6図は本発明に係るガス吹き出しリングの穴径増加率に対する面内の膜厚分布の関係を示した図、第7図は本発明に係るガス吹き出しリングの穴間隔減少率に対する面内の膜厚分布の関係を示した図、第8図は従来のマイクロ波プラズマ CVD装置の模式的装置構成断面図、第9図は処理空間へ流入するイオン量を測定するためのファラデー・カップの模式的構成断面図、第10図は本発明の方法を実施して得られた処理空間における圧力に対するイオン電流

(発明の効果)

本発明によれば、活性化空間と処理空間との間に2枚以上の多孔性金属薄板を設置することにより、該多孔性金属薄板を介して、荷電粒子を効率よく中性ラジカルに変え、さらにその中性ラジカルが堆積・エッチングの反応を促進するという効果が得られる。

また金属板を複数にすることにより、活性化空間と処理空間との間の圧力差の増加に伴ない、マイクロ波の実効入射電力も効率的に利用される。

さらに、本発明の構成により堆積膜を形成する場合には薄膜の結晶性及び膜質の制御が容易となり、再現性等を向上させることができる。

一方、多孔性金属薄板の加工は、薄い金属板に任意の穴を切削するという、容易かつコストの面でも安いという利点もある。

以上、本発明により高品質の機能性薄膜を形成するのに有効な薄膜処理法を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

密度の変化を示した図、第11図は本発明の方法を実施して得られた処理空間におけるイオン電流の印加電圧依存性を示した図、第12図は実施例5で得られた試料中のSIMS測定による各種不純物とスパッタ時間の関係を示した図、第13図は実施例5で得られた p-nダイオードの模式図、第14図は実施例5で得られたダイオードのリーク電流測定の結果を示した図である。

- 101.....円筒型空洞共振器、
- 102.....ベルジャー、
- 103a,b.....多孔性金属薄板 (I)、(II)、
- 104.....空洞長可変ブランジャー、
- 105.....パネ、
- 106.....モーター、
- 107.....変速ギア、
- 108.....方形導波管、
- 109.....E-H チューナー又はスリースタブ
チューナー、
- 110.....絞リ、
- 111.....ガス導入口、

112.....ガス吹き出しリング、
 113.....ガス吹き出し穴、
 114.....活性化空間、
 115.....活性化エネルギー発生手段、
 116.....処理空間、
 117.....輸送管、
 118.....基板、
 119.....基板ホルダー、
 120.....ガス供給パイプ、
 121.....ポート、
 122.....集光用プローブ、
 123.....石英ファイバー、
 124.....予備ポート、
 125.....圧力計、
 130, 201.....活性化空間
 202..... 処理空間、
 203.....多孔性金属薄板、
 204 ~ 206.....多孔性金属薄板 (I) ~ (III)
 301, 302, 303.....ガス吹き出しリング、

301a ~ 301d, 301a' ~ 301d', ... } ガス吹き出
 302a ~ 302d, 302a' ~ 302d', ... } し穴、
 303a ~ 303d

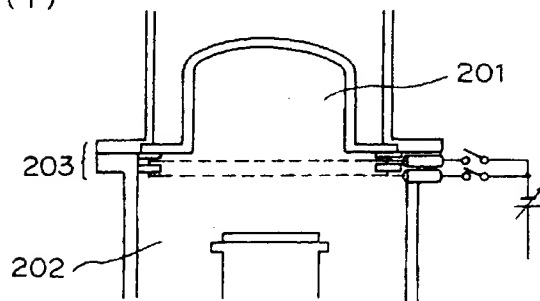
801.....方形導波管、
 802.....マイクロ波導入窓、
 803.....プラズマ生成室、
 804.....成膜室、
 805, 810.....ガス供給管、
 806.....排気口、
 807.....被処理体、
 808.....被処理体保持具、
 809.....金属板、
 1301.....p型シリコンウェハー、
 1302..... SiO_2 層、
 1303..... Si_3N_4 層、
 1304, 1306.....Al電極、
 1305.....n⁺ドープ層、
 1307, 1308.....リード線、
 1.....第1電極、
 2.....第2電極、
 3.....第3電極、

4.....第4電極。

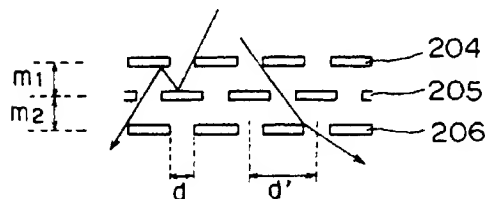
第2図

特許出願人 キヤノン株式会社
 代理人 弁理士 若林 忠

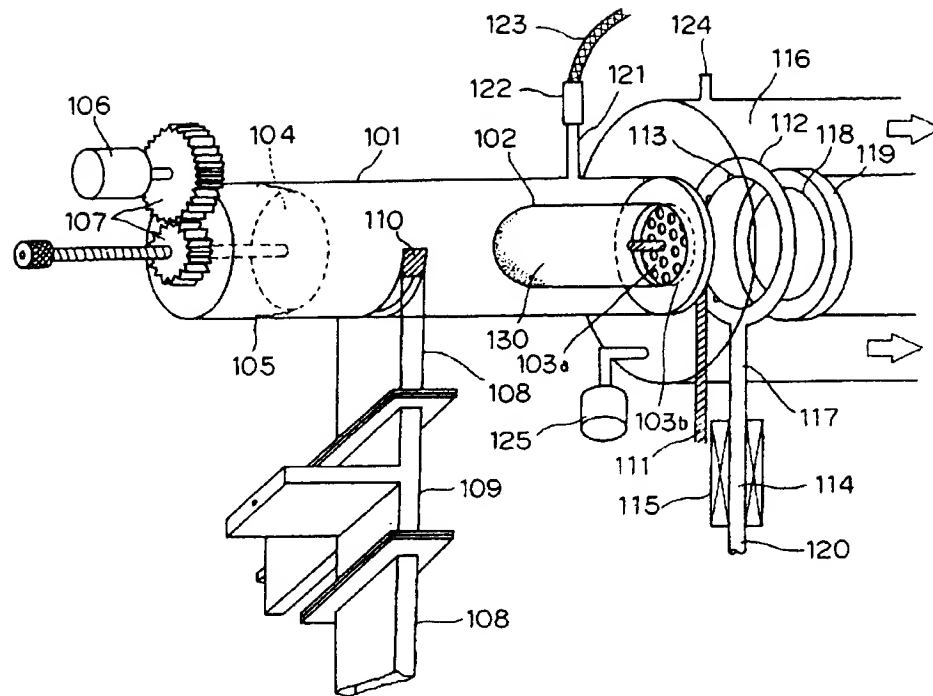
(1)



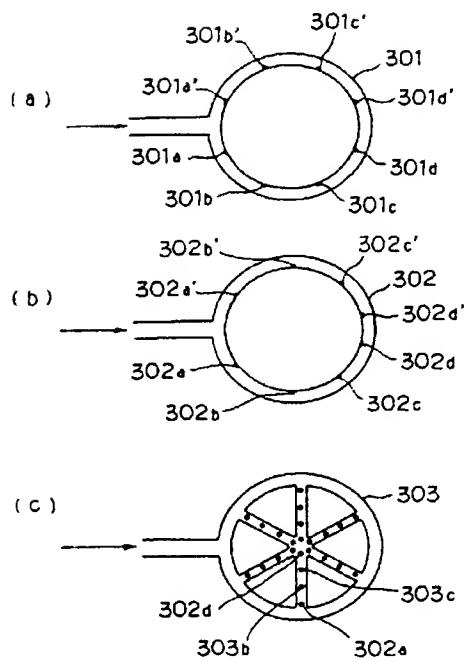
(2)



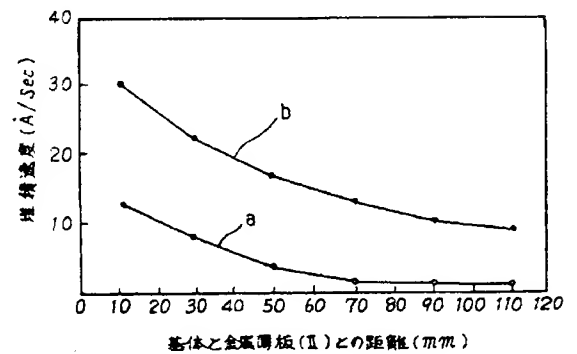
第1図



第3図

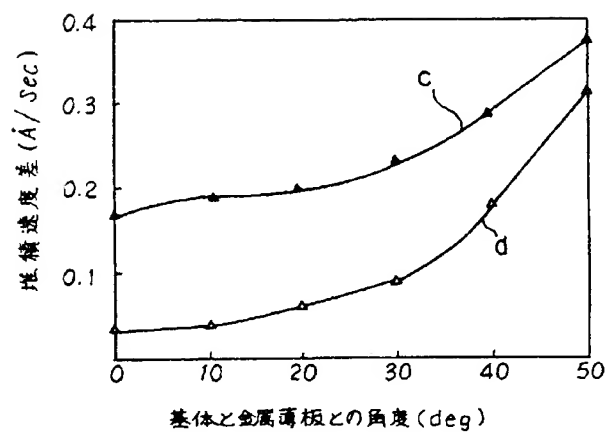


第4図



a : 0.02 Torr
200 W
b : 0.05 Torr
350 W

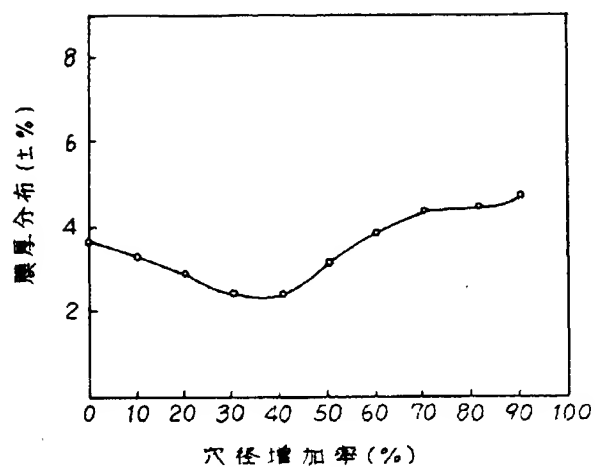
第5図



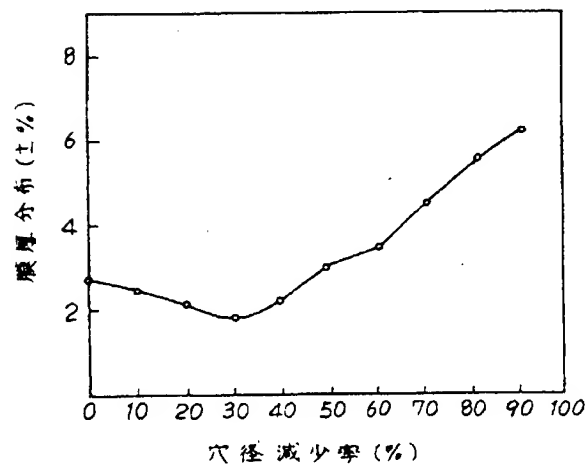
c : 基体と板の距離 40mm

d : " " 80mm

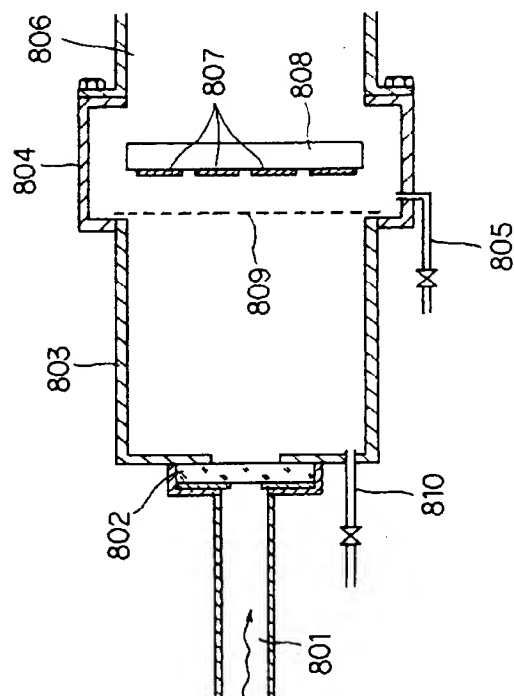
第6図



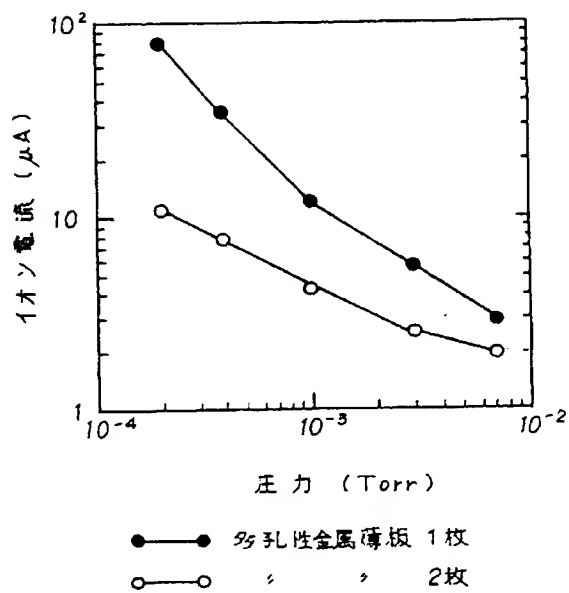
第7図



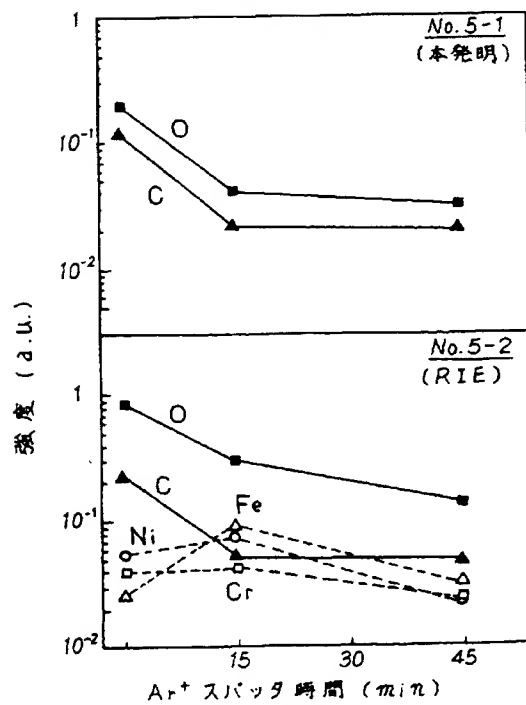
第8図



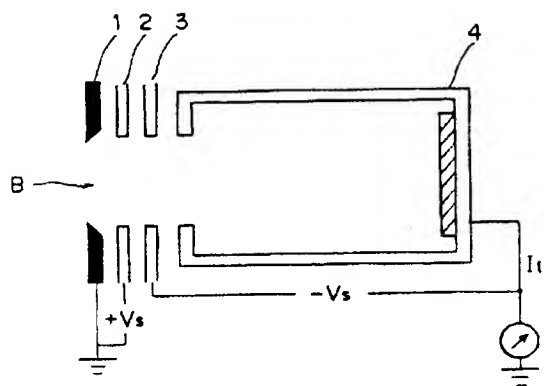
第10図



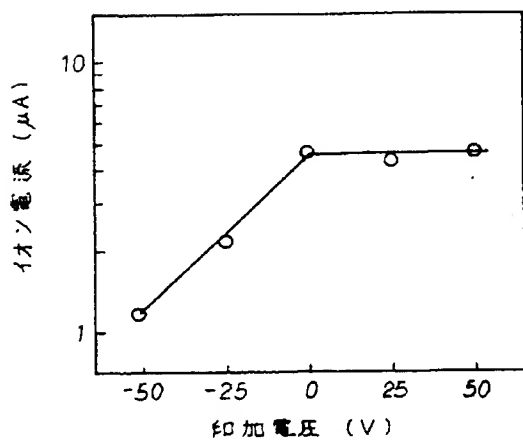
第12図



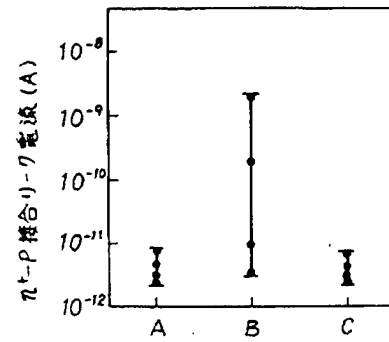
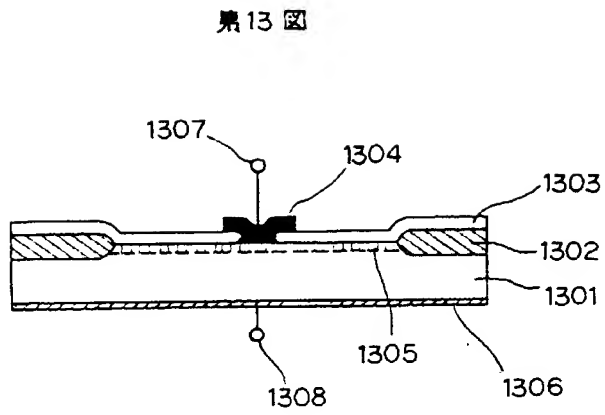
第9図



第11図



第14 図



A: 本発明
B: RIE
C: ウェットエッチング